



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 30 439 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
G 03 C 7/30
C 07 C 331/02

⑳ Aktenzeichen: 198 30 439.0
㉔ Anmeldetag: 8. 7. 1998
㉕ Offenlegungstag: 13. 1. 2000

DE 198 30 439 A 1

㉑ Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:
Bell, Peter, Dr., 50679 Köln, DE; Borst, Hans-Ulrich,
Dr., 50189 Elsdorf, DE; Büscher, Ralf, Dr., 53797
Lohmar, DE; Endres, Lothar, Dr., 51467 Bergisch
Gladbach, DE; Odenwälder, Heinrich, Dr., 51381
Leverkusen, DE; Rosenhahn, Lothar, Dr., 51061
Köln, DE; Simon, Lydia, Dr., 42489 Wülfrath, DE;
Schumann, Hans-Joachim, Dr., 51061 Köln, DE;
Siegel, Jörg, Dr., 51061 Köln, DE; Stetzer, Thomas,
Dr., 40764 Langenfeld, DE; Teitscheid, Heinz, 50939
Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial
- ⑤⑦ Fotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls einer der lichtempfindlichen Schicht benachbarten, nicht-lichtempfindlichen Schicht, bei dem die lichtempfindliche Schicht wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion und wenigstens einen Thiocyanatabspalter und wenigstens eine Schicht der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und der wenigstens einen, der lichtempfindlichen Schicht benachbarten, nicht-lichtempfindlichen Schicht eine nicht-lichtempfindliche, innenverschleierte Silberhalogenidemulsion und wenigstens einen Farbkuppler enthält, zeichnet sich durch verbesserte Körnigkeit aus.

DE 198 30 439 A 1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, insbesondere einen Farbnegativfilm mit verbesserter Körnigkeit.

- 5 Es ist bekannt, bei Farbumkehrfilmen innenverschleierte Silberhalogenidemulsionen einzusetzen, um Farbwiedergabe und Gradation zu beeinflussen. Bei Farbnegativfilmen werden innenverschleierte Silberhalogenidemulsionen als Mittel beschrieben, um Empfindlichkeit und Gradation zu erhöhen (US 2 996 382). Es ist nicht bekannt, daß solche Emulsionen die Körnigkeit farbfotografischer Materialien, insbesondere die Körnigkeit von Farbnegativfilmen beeinflussen.

- Es ist weiterhin bekannt, Farbkuppler zu verwenden, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Thiocyanat abspalten, um die physikalische Entwicklung zu fördern. Infolge der physikalischen Entwicklung tritt aber eine Erhöhung der Körnigkeit ein.

Aufgabe der Erfindung war, ein farbfotografisches Material mit hoher Empfindlichkeit und niedriger Körnigkeit herzustellen.

- Die Aufgabe wird überraschend dadurch gelöst, daß das farbfotografische Silberhalogenidmaterial neben einer innenverschleierten Emulsion einen Kuppler enthält, der bei der Reaktion mit Entwickleroxidaionsprodukt Thiocyanat freisetzt.

- Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls wenigstens einer der lichtempfindlichen Schicht benachbarten, nicht-lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion und wenigstens einen Thiocyanatabspalter und wenigstens eine Schicht der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und der wenigstens einen, der lichtempfindlichen Schicht benachbarten, nicht-lichtempfindlichen Schicht eine nicht-lichtempfindliche, innenverschleierte Silberhalogenidemulsion und wenigstens einen Farbkuppler enthält.

- Die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion und die in der gleichen oder in der benachbarten Schicht angeordnete innenverschleierte Silberhalogenidemulsion sind somit einander funktionsmäßig zugeordnet.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine lichtempfindliche Schicht neben lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsion und Thiocyanatabspalter keinen oder nur geringe Mengen Farbkuppler und die benachbarte, nicht-lichtempfindliche Schicht die innenverschleierte Silberhalogenidemulsion und Farbkuppler.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die lichtempfindliche Schicht neben lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsion und Thiocyanatabspalter auch die nicht-lichtempfindliche, innenverschleierte Silberhalogenidemulsion und Farbkuppler.

- Innenverschleierte Silberhalogenidemulsionen sind Emulsionen, die im Inneren der Silberhalogenidkörner in einem bestimmten Abstand von der Kornoberfläche verschleiert sind. Die Verschleierung wird nach Entwicklung mit einem Innenbildentwickler als hohe Schwärzung sichtbar, nach Entwicklung mit einem Oberflächenentwickler aber nicht. Entsprechende Entwickler sind z. B. in Photogr. J. 82 (1942), S. 42 oder J. Photogr. Sci. 1, (1953), S. 122 beschrieben.

- Insbesondere handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Material um einen Farbnegativfilm, der in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf einem transparenten Träger 2 oder 3 rot empfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grün empfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blau empfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten aufweist, wobei sich die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit in ihrer fotografischen Empfindlichkeit unterscheiden, und die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen Schichten unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung werden üblicherweise Zwischenschichten vorgesehen.

- Innenverschleierte Emulsion und Thiocyanatabspalter können in der gleichen Schicht oder in unterschiedlichen Schichten angeordnet sein. Vorzugsweise befindet sich der Thiocyanatabspalter in einer lichtempfindlichen Schicht, die keine innenverschleierte Emulsion enthält, insbesondere in einer hochempfindlichen Schicht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die für einen Spektralbereich höchstempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht eine nicht innenverschleierte Silberhalogenidemulsion, die innenverschleierte Silberhalogenidemulsion, den Thiocyanatabspalter und einen zur Spektralempfindlichkeit komplementär kuppelnden Farbkuppler. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die höchstempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht eines Spektralbereiches den Thiocyanatabspalter und wenig oder gar keinen Farbkuppler. Benachbart zu dieser Schicht enthält eine weitere Schicht die innenverschleierte Silberhalogenidemulsion und Farbkuppler.

Die Herstellung einer innenverschleierten Silberhalogenidemulsion erfolgt z. B. folgendermaßen:

- Eine monodisperse Silberbromidemulsion mit einer mittleren Korngröße von 0,3 µm und einer Gelatinekonzentration von 0,6 Gew.-% wird durch Zusatz des Reduktionsmittels Dimethylaminoboran, bei einer Temperatur von 50°C verschleiert (Prüfung durch Entwicklung in einem Röntgenentwickler bei 31°C).

Nach Flockung und Waschung unter Zusatz eines Oxidationsmittels, z. B. Wasserstoffperoxid, zur Entfernung nicht-umgesetzten Reduktionsmittels, wird der Niederschlag redispersiert und bildet die Kernemulsion (A).

- Zur Herstellung der Kernemulsion können reine Silberhalogenide AgCl, AgBr, AgI oder Silberhalogenidmischkristalle Ag(Br,Cl), Ag(Br,I) oder Ag(Br,Cl,I) verwendet werden.

Auf diesen Kern werden durch pAg-gesteuerten Doppeleinlauf von Silbernitrat und einer Mischung aus Kaliumbromid/Natriumchlorid (im äquimolaren Verhältnis 1 : 1) Hüllen unterschiedlicher Dicke aufgefällt (Emulsion B1 mit 0,44 µm und B2 mit 0,62 µm mittlerer Korngröße).

- Die Hüllen können ebenfalls aus reinen Silberhalogeniden AgCl, AgBr, AgI oder Silberhalogenidmischkristallen Ag(Br,Cl), Ag(Cl,I), Ag(Br,I) oder Ag(Br,Cl,I) bestehen.

Es können eine oder mehrere Hüllen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung aufgefällt werden.

Die Volumenverhältnisse Hülle/Kern können dabei je nach Anwendung in weiten Grenzen variiert werden: 1 : 10 bis 100 : 1 bevorzugt 1 : 2 bis 30 : 1 (Angaben in Mol AgX für Hülle/Mol AgX für Kern).

Nach Auffällung der Hülle können die Kristalle regelmäßige kompakte (z. B. kubisch, oktaedrisch, tetradekaedrisch oder abgerundete) Kristallformen aufweisen oder es liegen plättchenförmige Kristalle mit (111)- oder (100)-Hauptflächen und Aspektverhältnisse von 2 bis 10 vor, wobei die Projektionsflächen hexagonal oder trigonal sein können.

Die mittleren Korngrößen liegen zwischen 0,2 und 1,2 µm. Bevorzugt werden Emulsionen mit enger Korngrößenverteilung eingesetzt.

Die Verteilungsbreite V einer Emulsion ist definiert als

$$V [\%] = 100 \cdot \frac{\text{Standardabweichung der Korngrößenverteilung}}{\text{mittlere Korngröße}}$$

Bevorzugt ist $\hat{V} \leq 25\%$.

Unbelichtete Proben werden im Röntgenentwickler entwickelt, bzw. vorher in n/100 und n/1000 Kaliumrhodanidlösung für 20 Sekunden gebadet. Sowohl die unbehandelte wie die mit der geringen Rhodanidkonzentration behandelte Emulsion zeigt keine Schwärzung. Erst bei höherer Rhodanidkonzentration wird die Emulsion zu hoher Schwärzung entwickelt (siehe folgende Tabelle).

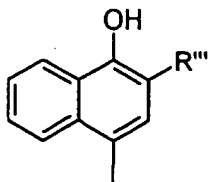
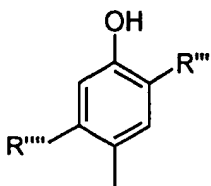
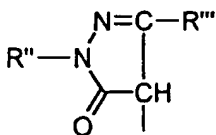
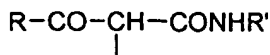
Emulsion	B1	B2
Entwicklung ohne KSCN-Vorbehandlung	keine Schwärzung	keine Schwärzung
Entwicklung nach Behandlung mit n/1 000 KSCN-Lösung	keine Schwärzung	keine Schwärzung
Entwicklung nach Behandlung mit n/100 KSCN-Lösung	hohe Schwärzung	hohe Schwärzung

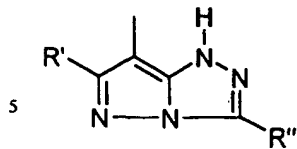
Thiocyanatabspalter im Sinne der Erfindung können bei der Reaktion mit EOP wie ein Farbkuppler einen Farbstoff bilden, insbesondere im Spektralbereich, in dem auch der konventionelle Kuppler seinen Farbstoff bildet, wobei der Farbstoff nicht bildbeständig sein muß, oder zu farblosen Produkten reagieren.

Die Thiocyanatabspalter können nach den üblichen Methoden hergestellt werden, die zur Synthese sogenannter Zweiaquivalentkuppler bekannt sind. Allgemein kommen folgende Strukturen in Betracht:

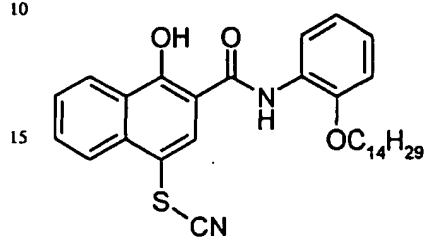
W-SCN

worin W einen Kupplerrest bedeutet, insbesondere einen der folgenden Formeln

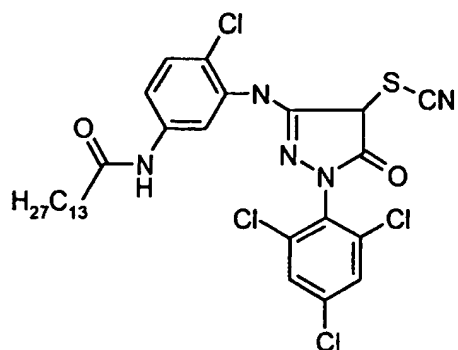




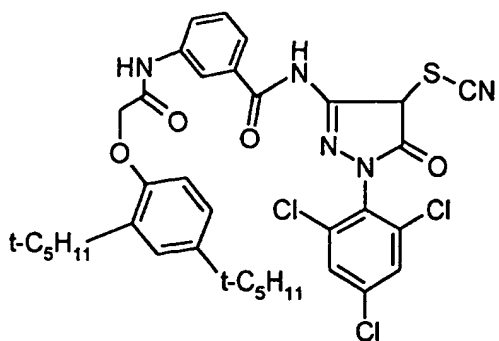
worin R, R', R'', R''' und R'''' die bei farbfotografischen Kupplern üblichen Substituenten sind (siehe z. B. US 3 253 924).
Geeignete Verbindungen sind



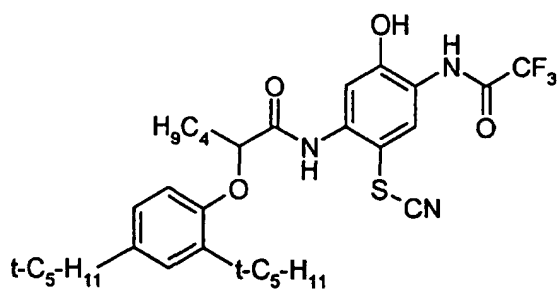
SCN-1



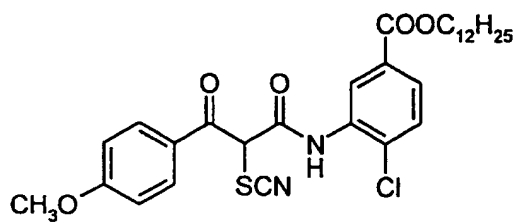
SCN-2



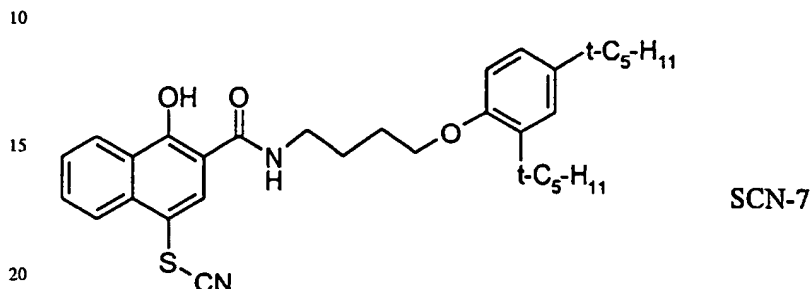
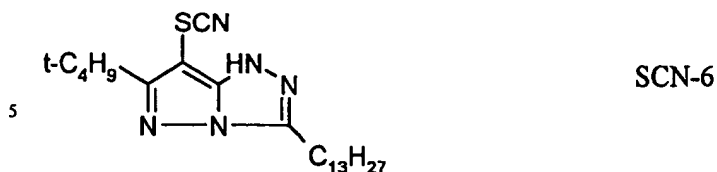
SCN-3



SCN-4



SCN-5



Der Thiocyanatabspalter wird insbesondere in einer Menge von 0,001 bis 1 Mol/Mol des lichtempfindlichen Silberhalogenids der betreffenden Schicht, bevorzugt von 0,005 bis 0,2 Mol/Mol des lichtempfindlichen Silberhalogenids eingesetzt.

25 Die Zugabe erfolgt als Emulgat, insbesondere zusammen mit anderen Emulgaten, z. B. den Kuppleremulgaten.

Die innenverschleierte Silberhalogenidemulsion wird insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 100 g/g, bevorzugt 0,1 bis 1 g/g der funktionsmäßig zugeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion (jeweils gerechnet als AgNO₃), eingesetzt.

Die Zugabe erfolgt als Emulsion, insbesondere zusammen mit anderen Silberhalogenidemulsionen.

30 Bei farbfotografischem Film ist üblicherweise zwischen den grün- und blauempfindlichen Schichten eine Gelbfilter-schicht angebracht.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 bis 193 beschrieben.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

40 Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektalsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Colornegativfilme enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickleroxida-tionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

50 In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxida-tionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

55 Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil in (1995), S. 84.

65 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure

37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Die Gelbfilterschicht enthält üblicherweise gelbes kolloidales Silber oder einen gelben Farbstoff.

Beispiele

Beispiel 1

Material 1.1 (Vergleich)

Dreischichtiges Purpurschichtpaket mit folgender Zusammensetzung auf einem transparenten Träger aus Cellulosetriacetat:

Schicht 1

grünsensibilisierte Silberbromidemulsion (als AgNO_3): $1,0 \text{ g/m}^2$

Gelatine: $4,4 \text{ g/m}^2$

Purpurkuppler M-1: $1,0 \text{ g/m}^2$

Trikresylphosphat (TKP): $1,0 \text{ g/m}^2$

Schicht 2

Gelatine: $0,86 \text{ g/m}^2$

Schicht 3

Gelatine: $0,23 \text{ g/m}^2$

Soforthärter H-1: $0,79 \text{ g/m}^2$.

In den Materialien 1.2 bis 1.4 wurde in Schicht 1 Thiocyanatabspalter und/oder innenverschleierte Emulsion gemäß nachstehender Tabelle zugegeben:

Material	Innenverschleierte Emulsion Schicht 1 (g/m^2)	Thiocyanatabspalter	Menge Thiocyanatabspalter in Schicht 1 (g/m^2)	
1.1	-	-	-	Vergleich
1.2	0,4	-	-	Vergleich
1.3	-	SCN-1	0,1	Vergleich
1.4	0,4	SCN-1	0,1	Erfindung

Nach Aufbelichtung eines Graukeils wurde die Entwicklung nach "The British Journal of Photographie", 1974, Seiten 597 und 598, ausgeführt. Danach wurden die sensitometrischen Daten ermittelt sowie die Körnigkeit (RMS) bestimmt, jeweils für Ausmessung hinter Grünfilter U 531.

Die gemessenen Körnigkeiten wurden normiert auf eine Gradation von 1.0 nach der Formel

$$\text{RMS}(\text{norm.}) = (1/\text{Gradation}) \cdot \text{RMS}(\text{gemessen}).$$

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Material	Gradation	D _{max}	relative Empfindlichkeit	D _{min}	RMS (norm.) D=0,3	RMS (norm.) D=0,6
1.1	1,03	2,10	100	0,15	13,1	22,4
1.2	1,18	2,48	104	0,18	13,8	23,2
1.3	1,37	2,25	107	0,20	14,3	25,7
1.4	1,48	2,62	111	0,24	11,2	18,9

Überraschenderweise erhält man in den erfindungsgemäßen Materialien eine deutliche Verbesserung der Körnigkeit.

Es bedeuten:

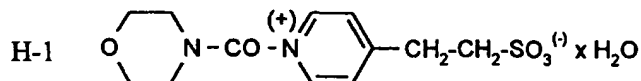
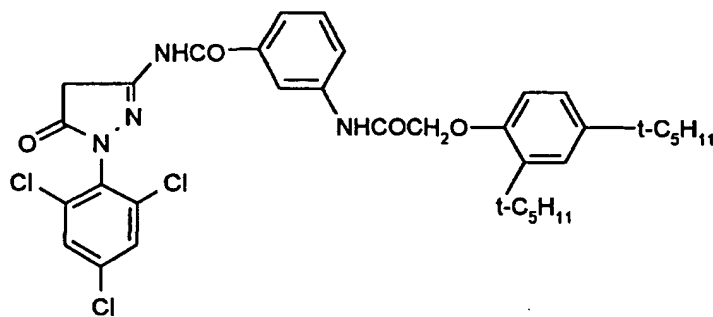
D_{max}: Maximaldichte

D_{min}: Schleier

RMS, D = 0,3 bzw. RMS, D = 0,6: Körnigkeit bei Dichte 0,3 bzw. 0,6 über Schleier.

In Beispiel 1 verwendete Substanzen:

M-1



Beispiel 2

Material 2.1 wurde entsprechend Material 1.1 wie folgt hergestellt:

Schicht 1

grünsensibilisierte Silberbromidemulsion: 1,0 g/m²

Gelatine: 3,4 g/m²

Purpurkuppler M-1: 0,3 g/m²

TKP: 1,7 g/m²

Schicht 2

Gelatine: 2,5 g/m²

Purpurkuppler M-1: 0,7 g/m²

Schicht 3

Gelatine: 0,23 g/m²

Soforthärter H-1: 0,79 g/m².

In den Materialien 2.2 bis 2.4 wurden Thiocyanatabspalter und innenverschleierte Emulsion gemäß nachstehender Tabelle 3 zugegeben:

Tabelle 3

Material	Innenverschleierte Emulsion Schicht 2 [g/m ²]	Thiocyanat- abspalter Schicht I	Menge Thiocyanat- abspalter [g/m ²]	
2.1	-	-	-	Vergleich
2.2	0,5	-	-	Vergleich
2.3	-	SCN-I	0,2	Vergleich
2.4	0,5	SCN-I	0,2	Erfindung

Die Materialien wurden gemäß Beispiel 1 verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4

Material	Gradation	D _{max}	relative Empfind- lichkeit	D _{min}	RMS (norm.) D=0,3	RMS (norm.) D=0,6	
2.1	0,64	1,43	100	0,11	6,1	10,2	Vergleich
2.2	0,71	1,56	103	0,16	7,3	11,8	Vergleich
2.3	0,68	1,52	105	0,19	7,7	12,4	Vergleich
2.4	0,94	2,37	112	0,25	5,3	8,7	Erfindung

Überraschenderweise erhält man in den erfindungsgemäßen Materialien eine deutliche Verbesserung der Körnigkeit.

Beispiel 3

Material 3.1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1A), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben; die Silberhalogenide werden mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro mol AgNO₃ stabilisiert.

1. Schicht (Antihalo-Schicht)

0,3 g schwarzes kolloidales Silber
 1,2 g Gelatine
 0,3 g UV-Absorber UV-1
 0,2 g EOP (Entwickleroxidaionsprodukt) – Fänger SC-1
 0,02 g Trikresylphosphat (TKP).

2. Schicht (niedrig-rotempfindliche Schicht)

0,7 g AgNO₃ einer spektral rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,42 µm
 1 g Gelatine
 0,35 g farbloser Kuppler C-1
 0,05 g farbiger Kuppler RC-1
 0,03 g farbiger Kuppler YC-1
 0,36 g TKP.

DE 198 30 439 A 1

3. Schicht (mittel-rottempfindliche Schicht)

- 0,8 g AgNO₃ einer spektral rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 5 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,53 µm
0,6 g Gelatine
5 0,15 g farbloser Kuppler C-2
0,03 g farbiger Kuppler RC-1
0,02 g DIR-Kuppler D-1
0,18 g TKP.

10 4. Schicht (hoch-rottempfindliche Schicht)

- 1 g AgNO₃ einer spektral rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,85 µm
1 g Gelatine
0,1 g farbloser Kuppler C-2
15 0,005 g DIR-Kuppler D-2
0,11 g TKP.

5. Schicht (Zwischenschicht)

- 20 0,8 g Gelatine
0,07 g EOP-Fänger SC-2
0,06 g Aluminiumsalz der Aurintricarbonsäure.

6. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)

- 25 0,7 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm
0,8 g Gelatine
0,22 g farbloser Kuppler M-1
0,065 g farbiger Kuppler YM-1
30 0,02 g DIR-Kuppler D-3
0,2 g TKP.

7. Schicht (mittel-grünempfindliche Schicht)

- 35 0,9 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,50 µm
1 g Gelatine
0,16 g farbloser Kuppler M-1
0,04 g farbiger Kuppler YM-1
0,015 g DIR-Kuppler D-4
40 0,14 g TKP.

8. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)

- 0,6 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,70 µm
45 1,1 g Gelatine
0,03 g farbloser Kuppler M-2
0,01 g farbiger Kuppler YM-2
0,02 g DIR-Kuppler D-5
0,08 g TKP.

50

9. Schicht (Gelbfilterschicht)

- 0,09 g Gelbfarbstoff GF-1
1 g Gelatine
55 0,04 g farbloser Kuppler M-2
0,08 g EOP-Fänger SC-2
0,26 g TKP.

10. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)

- 60 0,3 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,44 µm
0,5 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,50 µm
1,9 g Gelatine
1,1 g farbloser Kuppler Y-1
65 0,037 g DIR-Kuppler D-6
0,6 g TKP.

DE 198 30 439 A 1

11. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)

0,6 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten AgBrI-Emulsion, 7 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,95 µm
 1,2 g Gelatine
 0,1 g farbloser Kuppler Y-1
 0,006 g DIR-Kuppler D-7
 0,11 g TKP.

5

12. Schicht (Mikrat-Schicht)

0,1 g AgNO₃ einer Mikrat-AgBrI-Emulsion, 0,5 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,06 µm
 1 g Gelatine
 0,4 mg K₂[PdCl₄]
 0,4 g UV-Absorber UV-2
 0,3 g TKP.

10

15

13. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)

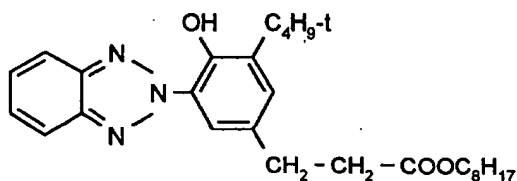
0,25 g Gelatine
 0,75 g Härtungsmittel H-1.

20

Der Gesamtschichtaufbau hatte nach der Härtung einen Quelfaktor ≤ 3,5.

Im Beispiel 1 verwendete Substanzen:

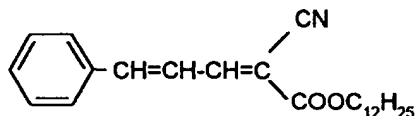
UV-1



25

30

UV-2



35

40

45

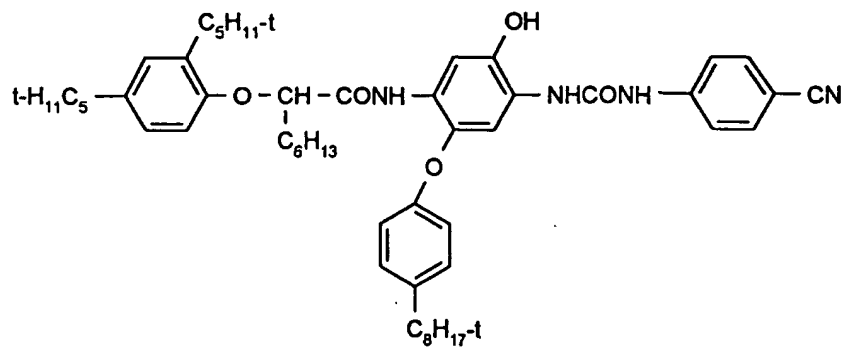
50

55

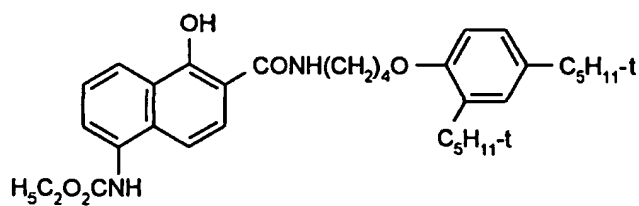
60

65

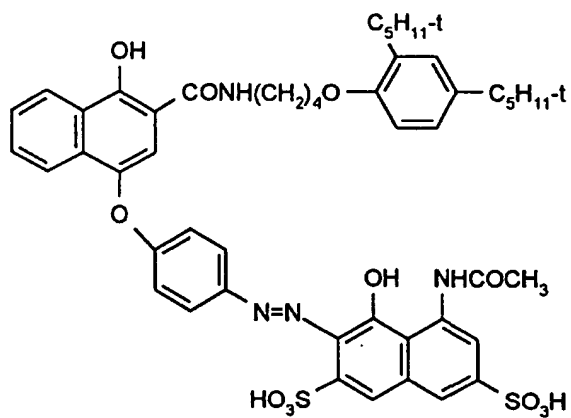
C-1



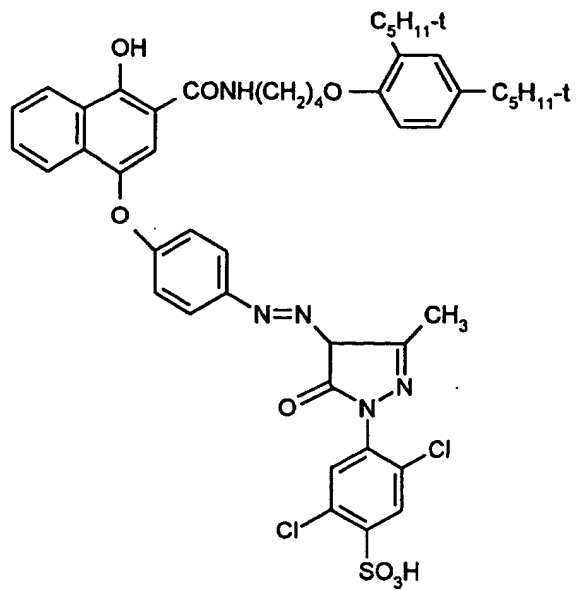
C-2



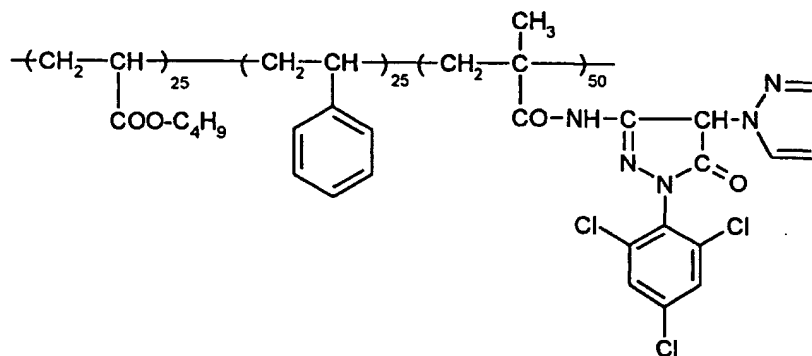
RC-1

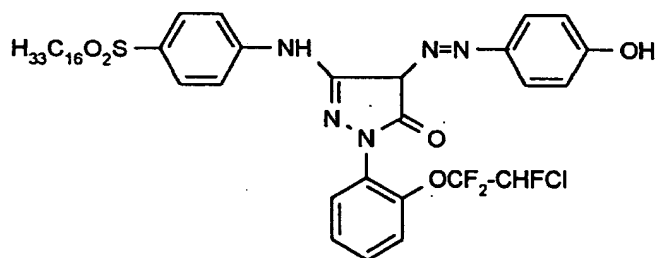


YC-1

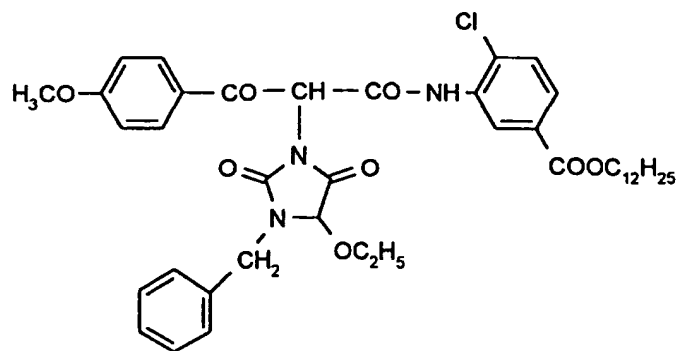


M-1

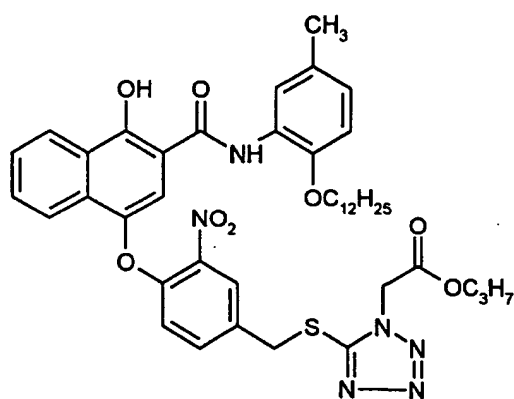




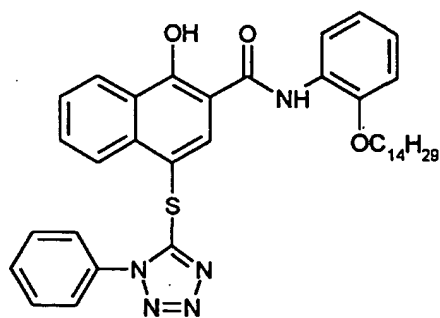
Y-1

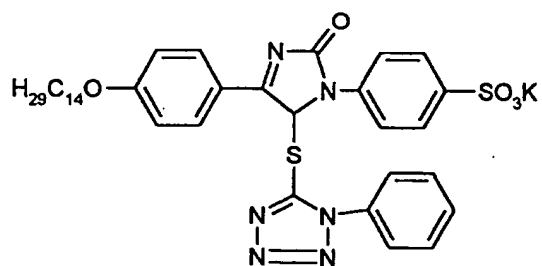


D-1

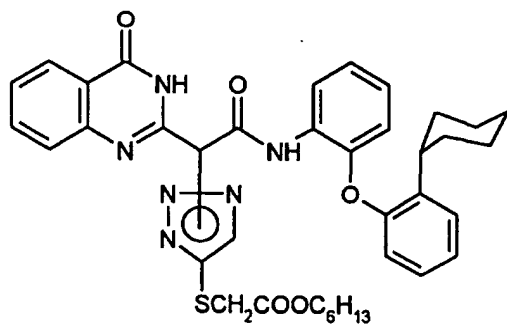


D-2

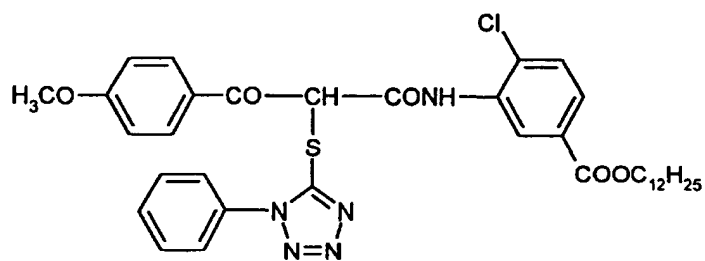




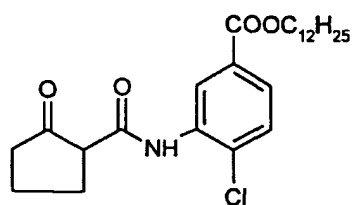
D-6



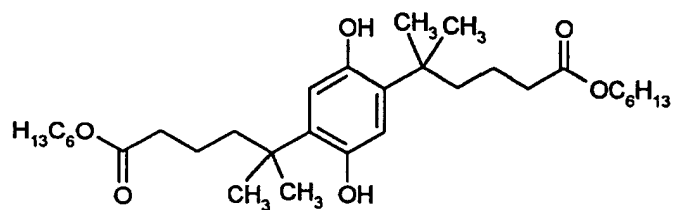
D-7



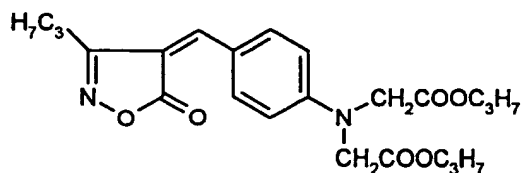
SC-1



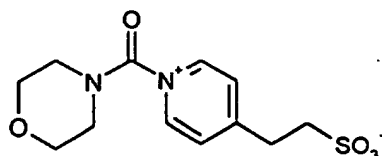
SC-2



GF-1



H-1



Nach Aufbelichten eines Graukeils wird die Entwicklung nach "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 durchgeführt.

In den Materialien 3.2 bis 3.4 wurden die 8. bzw. 9. Schicht abweichend von Material 3.1 entsprechend den Angaben in nachfolgender Tabelle 5 ausgestaltet.

Material	Auftrag innenverschleierte Emulsion in 9. Schicht [mg/m ²]	Auftrag Kuppler M2 in 8. Schicht [mg/m ²]	Auftrag Kuppler M2 in 9. Schicht [mg/m ²]	Auftrag Thiocyanat-abspalter SCN-2 in 8. Schicht [mg/m ²]
3.1 (Vergleich)	-	30	40	-
3.2 (Vergleich)	-	10	40	20
3.3 (Vergleich)	70	30	40	-
3.4 (Erfindung)	70	10	40	20

Die Materialien wurden gemäß Beispiel 1 verarbeitet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 6 zusammengefaßt.

Material	Gradation der grünempf. Teilschicht	rel. Empfindlichkeit der grünempf. Teilschicht	RMS (norm.) D=0,3 der grünempf. Teilschicht	
3.1	0,65	100	14,8	Vergleich
3.2	0,62	105	15,6	Vergleich
3.3	0,59	98	14,3	Vergleich
3.4	0,68	109	14,1	Erfindung

Überraschenderweise erhält man mit dem erfindungsgemäßen Material trotz erhöhter Empfindlichkeit eine Verbesserung der Körnigkeit.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls wenigstens einer der lichtempfindlichen Schicht benachbarten, nicht-lichtempfindlichen Schicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die lichtempfindliche Schicht wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion und wenigstens einen Thiocyanatabspalter und wenigstens eine Schicht der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und der wenigstens einen, der lichtempfindlichen Schicht benachbarten, nicht-lichtempfindlichen Schicht eine nicht-lichtempfindliche, innenverschleierte Silberhalogenidemulsion und wenigstens einen Farbkuppler enthält, und die genannte lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion und die innenver-

DE 198 30 439 A 1

schleierte Silberhalogenidemulsion einander funktionsmäßig zugeordnet sind.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thiocyanataspalter in einer Menge von 0,001 bis 1 Mol/Mol Silberhalogenid der betreffenden Schicht eingesetzt wird.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innenverschleierte Silberhalogenidemulsion in einer Menge von 0,005 bis 100 g/g der funktionsmäßig zugeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion (jeweils als AgNO_3 gerechnet) eingesetzt wird. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -